

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平9-502221

(43) 公表日 平成9年(1997)3月4日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	
C 0 8 F 20/06	M L P	7824-4 J	C 0 8 F 20/06	M L P
A 6 1 F 13/46		9538-4 D	B 0 1 J 20/26	D
A 6 1 L 15/60		9538-4 D		H
B 0 1 J 20/26		7442-4 J	C 0 8 F 8/14	M G L
		7442-4 J	8/32	M H L
審査請求 有 予備審査請求 有 (全 20 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平7-510095
 (86) (22) 出願日 平成6年(1994)9月21日
 (85) 翻訳文提出日 平成8年(1996)3月28日
 (86) 国際出願番号 P C T / E P 9 4 / 0 3 1 5 3
 (87) 国際公開番号 W O 9 5 / 0 9 0 1 4
 (87) 国際公開日 平成7年(1995)4月6日
 (31) 優先権主張番号 P 4 3 3 3 0 5 6 . 8
 (32) 優先日 1993年9月29日
 (33) 優先権主張国 ドイツ (D E)
 (81) 指定国 E P (A T, B E, C H, D E, D K, E S, F R, G B, G R, I E, I T, L U, M C, N L, P T, S E), A U, B Y, C A, C Z, F I, H U, J P, K R, P L, R U, S K, U A, U S

(71) 出願人 ケミッシェ・ファブリク・シュトックハウゼン・ゲゼルシャフト・ミット・ベシュレンクテル・ハフツング
 ドイツ連邦共和国, クレフェルト 47805, ベケルプファート 25
 (72) 発明者 ブレーム, ヘルムート
 ドイツ連邦共和国, クレフェルト 47800, ダッハスシュトラッセ 22
 (72) 発明者 ハルタン, ハンス・ゲオルグ
 ドイツ連邦共和国, ケヴェラエル 47625, ランクシュトラート 1
 (74) 代理人 弁理士 岩見谷 周志

(54) 【発明の名称】 水性液吸収性粉末状ポリマー、その製造方法および吸収材としての用途

(57) 【要約】

*粉末状で水に不溶の架橋されたポリマーであって、

本発明は、水、水性またはしょう液性の液体を吸収する*

a) 重合性酸基を含有する不飽和モノマーであって、少なくとも25モル%は中

和されたモノマーを重合された状態で 55~99.9重量%、

b) a) と共重合可能な不飽和モノマーを重合された状態で

0~40重量%、

c) 架橋剤

0.1~5.0重量%、

および

d) 水性ポリマー

0~30重量%

(ただし、a)~d) の重量は無水ポリマーについてである)

で作られてなり、かつ、酸基と反応する少なくとも二官能性の化合物とともに、150~250℃の温度に加熱して表面架橋を受けさせてなるものであって、こうしてすでに表面架橋処理された該ポリマーを、酸基と反応する少なくとも二官能性の化合物を用いて、150~250℃の温度で、もう一度表面架橋処理に供するものに関

する。本発明は、さらに、これらのポリマーの製造方法ならびに特に体液を吸収する構造体および導電または光伝達ケーブルに水および水性液の吸収材としての用途に関し、さらに包装材料の要素として、土壌向上剤としてならびに植物育成用の人工土壌としての用途に関する。

【特許請求の範囲】

1. a) 重合可能な酸基を含有し、少なくとも25モル%は中和された不飽和モノマーを重合された状態で 55～99.9重量%
- b) a) と共重合可能な不飽和モノマーを重合された状態で 0～40重量%
- c) 架橋剤 0.1～5.0重量%
- および
- d) 水溶性ポリマー 0～30重量%

(ただし、a)～d)の重量は無水のポリマーについてである)

からつくられ、しかも酸基と反応する少なくとも二官能性の化合物とともに、150～250℃の温度で加熱して表面架橋を受けさせてなる、水または水性もしくはしょう液性の液体を吸収する、不溶性で水膨潤性の粉末状架橋ポリマーにおいて、酸基と反応する少なくとも二官能性の化合物0.1～5重量%を使って、150～250℃の温度で、もう一度表面架橋処理を受けさせたものであることを特徴とする粉末状ポリマー。

2. 請求項1の吸収性ポリマーであって、樹脂1gあたり0.9%塩化ナトリウム溶液を少なくとも34gの保持量を有し、60g/cm²の荷重の下で樹脂1gあたり0.9%塩化ナトリウム溶液に対し少なくとも18g、好ましくは少なくとも20gの吸収量を有し、かつ1cm²あたり90mgを超える樹脂量の層濃度のときに樹脂1gあたり0.9%塩化ナトリウム溶液に対して少なくとも12gの吸収量を有し、さらに少なくとも600gの膨潤圧を有することを特徴とする該吸収ポリマー。

3. 請求項1および2の吸収ポリマーであって、酸基含有モノマーとしてアクリル酸、メタクリル酸および/または2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸を使用し、これらから作られてなることを特徴とする該吸収ポリマー。

4. 請求項1～3のいずれか1項の吸収材ポリマーであって、酸基含有モノマーが少なくとも50モル%中和されることを特徴とする該吸収ポリマー。

5. 請求項1～4のいずれか1項の水吸収性ポリマーであって、50～80モル%中和されたアクリル酸からなることを特徴とする該水吸収ポリマー。

6. 請求項1～5のいずれか1項の水吸収性ポリマーであって、水溶性ポリマーが濃度1～5重量%で使われることを特徴とする該水吸収ポリマー。

7. 請求項1～6のいずれか1項の水吸収性ポリマーであって、澱粉および／またはポリビニルアルコールが水溶性ポリマーとして使われることを特徴とする該水吸収ポリマー。

8. 請求項1～7のいずれか1項の吸収材ポリマーであって、該ポリマーの酸基がカルボキシル基であり、再表面架橋処理が最初の処理工程と同一の架橋剤を用いて達成されることを特徴とする該吸収材ポリマー。

9. 請求項1～7のいずれか1項の吸収材ポリマーであって、該ポリマーの酸基がカルボキシル基であり、再架橋処理が最初の処理工程と異なる架橋剤またはこれらの混合物を用いて達成されることを特徴とする該吸収材ポリマー。

10. 請求項1～9のいずれか1項の吸収材ポリマーであって、表面架橋処理剤がポリオール、ポリアミン、アルキレンカーボネートであることを特徴とする該吸収材ポリマー。

11. 請求項10の吸収材ポリマーであって、表面架橋処理剤がエチレンカーボネート、グリセロール、ジメチロールプロピオン酸、ポリエチレングリコールおよびトリエタノールアミンであり、該試薬が場合により水溶液の形態で使われることを特徴とする該吸収材ポリマー。

12. a) 重合性酸基を含有する不飽和モノマーであって、少なくとも25モル%は中和されたモノマーを重合状態で

55～99.9重量%、

b) a) と共重合可能な不飽和モノマーを重合された状態で 0～40重量%、

c) 架橋剤 0.1～5.0重量%、

および

d) 水溶性ポリマー 0～30重量%

(但し、a)～d)の重量は無水ポリマーについてである)

からなり、かつ、酸基と反応する少なくとも二官能性の化合物とともに、150～250℃の温度で、加熱される、水性のまたはしょう液性の液体を吸収する、粉末状で水に不溶の架橋されたポリマーの製造方法であって、該ポリマーを、酸基と反応する少なくとも二官能性の化合物0.1～5重量%を使って、150～

250℃の温度でもう一度表面架橋処理に供することを特徴とする該粉末状ポリマーの製造方法。

13. 水および水性液の吸収材として、特に体液を吸収する構造体に用いる、請求項1～11の水吸収材ポリマーの用途。

14. 水および水性液を吸収する構造体への請求項1～11のポリマーの用途であって、該構造体が、親水性繊維および全重量に対して2～80重量%の粉末状ポリマーを含有するものである使用。

15. 導電または光伝導ケーブルの中に水または水性液の吸収成分として、包装材料の部材として、土壤向上剤としておよび植物育成用の人工土壌としての請求項1～11のポリマーの用途。

【発明の詳細な説明】

水性液吸収性粉末状ポリマー、その製造方法および吸収材としての用途

本発明は、水および水性液を吸収する架橋粉末状ポリマーであって、水性液体に対する膨潤特性および保持容量が改善されたもの（超吸収材と称する）に関する。本発明は、さらに、該ポリマーの製造方法ならびに吸収性衛生用品および種々の技術分野での用途に関する。

超吸収材は、水に不溶の架橋されたポリマーであって、膨潤しヒドロゲルを形成しながら、尿もしくは血液のような体液または他の水性液体を多量に吸収でき、そして一定圧力下で吸収された液量を保持することができる。上記の特有な吸収特性のために、該ポリマーは、主に衛生用品、例えばオムツおよび衛生ナプキンに使用される。

今日商業的に入手することができる超吸収材は、架橋されたポリアクリル酸、または架橋された澱粉-アクリル酸-グラフトポリマーを水酸化ナトリウム溶液または水酸化カリウム溶液で部分的に中和したものである。粉末状の超吸収材は、おおむね、二つの方法により製造される。

第一の方法によれば、多官能架橋剤の存在下、水溶液状態にある部分的に中和されたアクリル酸が、ラジカル重合によりゲルに転換され、該ゲルは、その後、砕かれ、乾燥され、粉碎され、そして所望の粒径へふるい分けられる。溶液内の該重合は、連続的または非連続的のいずれで行なわれてもよい。特許文献には、濃度比、温度、架橋剤および開始剤の種類および量に関し、広範囲にわたって、種々の選択があり得ることが述べられている。代表的な方法は、例えばU.S. 4 2 8 6 0 8 2、DE 2 7 0 6 1 3 5およびU.S. 4 0 7 6 6 6 3に記載されている。

第二の方法は、逆懸濁（inverse suspension）重合および乳化重合を伴う。これらの製法では、部分的に中和されたアクリル酸水溶液が、保護コロイドまたは

乳化剤によって疎水性有機溶媒の中に分散され、そしてラジカル開始剤により重合が開始される。該重合の完了後、水が共沸的に反応混合物から除去され、得られた重合体生成物がろ過および乾燥される。該架橋反応は、多官能架橋剤の導入により（この多官能性架橋剤はモノマー溶液に溶解されている）、重合により、

および／または適当な架橋剤を該ポリマーの官能基と製造段階の1つで反応させることにより行なってもよい。原理は、例えばUS4370706、DE3713601およびDE2840010に記載されている。

最初は、該吸収材が該液体に接触した際の膨潤容積（自由膨潤容積とも呼ばれる）の極めて高いことが、超吸収材の開発の主要素であった。けれども、吸収された液体の量のみが重要なのではなく、膨潤したゲルの安定性も重要であることが後でわかった。

しかし、一方では吸収力（膨潤能または自由膨潤容量と呼ばれる）、他方ではゲル強度が、US3247171およびUSRe32649により知られるように、相反する性質を示している。これは、特に高い吸収力を有するポリマーは膨潤されたゲル状態で貧弱な強度を示し、そのために該ゲルは、体重による荷重がかかったり液体のさらに搬入されて荷重がかかると、加えられた圧力下で変形しやすいこと、それと同時に液体の吸収が阻止されることを意味する。USRe32649によれば、オムツの構造中の超吸収材では、液体の吸収、液体の輸送および肌に接しているオムツの乾燥という諸特性間に釣り合いのとれた関係を確立する必要がある。これに関連して、最初に自由に膨潤した後にそれに続く圧力下でポリマーが液体を保持することができる能力が重要であるだけでなく、同時に作用する圧力、すなわち、液体を吸収中にかかる圧力に抗してでも液体を吸収することも重要である。これは、実際、人間が衛生用品の上に座ったり、横たわったりするとき、または例えば足の動きにより、せん断力が働くときにそうなる。この特別な吸収特性は、例えばEP0339461Aにより、荷重の下での吸収

(AUL)と呼ばれている。

要求される特性の組み合わせ、すなわち、高保持容量、高ゲル強度および荷重下の高吸収性を有する超吸収ポリマーを提供するには、知られているように、粉末状ポリマーを後の工程で処理することが必要である。

EP0083022B1、DE-OS3314019およびDE3523617A1には、カルボキシル基と反応する官能基を少なくとも2個有する化合物を

用いて該ポリマーを表面架橋処理することが記載され、ポリオールについて特に述べられている。

DE 4 0 2 0 7 8 0 C 1 によれば、必要に応じて水および／またはアルコールで希釈したアルキレンカーボネートとともに超吸収ポリマー粉末を加熱することにより、荷重の下での該ポリマーの膨潤容量の改善が達成される。

けれども、水膨潤性の粉末状ポリマーを該ポリマーの1以上の官能基と反応する化合物で二次処理すると、膨潤容量が自動的に減少してしまう。EP 0 0 8 9 0 2 2 B 1 およびEP 0 4 5 0 9 2 3 A によれば、二次処理による膨潤容量の減少は、あまりにも多量の二次処理剤を選んだときに特に高くなる。このように、膨潤容量すなわち保持量の減少が自動的に起こるのは、該二次処理が水膨潤性ポリマーの粒子をさらに架橋させるからである。

DE 4 0 2 0 7 8 0 C 1、EP 0 4 5 0 9 2 4 A およびEP 0 3 3 9 4 6 1 A に記されている従来の技術水準によれば、水膨潤性樹脂が水膨潤性の微粒子状ポリマーを二次処理することにより得られ、使用されている。これらの樹脂は、荷重下での膨潤容量が改善されているが、それらの保持量は、架橋密度および荷重圧力が上がると減少し、例えば $20 \text{ g} / \text{cm}^2$ から $60 \text{ g} / \text{cm}^2$ へ上げると、 $26 \text{ g} / \text{g}$ から $8 \text{ g} / \text{g}$ に減少する。これらの事実を、層濃度を考慮して、表1に要約する。なお、層濃度とは、吸収材製品の単位表面積 (cm^2) あたりの超吸収ポリマー量 (mg) を意味する。

審美的理由ならびに環境的および生態学的観点から、衛生用品の大きさおよび厚みがますます小さくなる傾向に応えるには、例えばオムツの中の大体積のフラフパルプ部分を減らし、同時に超吸収材部分を増やすことが考えられる。しかしこの場合、超吸収材は、これまでフラフパルプによりなされていた、液体の吸収および輸送に関する別の機能を引き継がなければならない。

表 1

	処理剤		ティール 保持量	下記荷重下の吸収量				
	種類	量		0	14	20	40	60g/cm ²
		%	g/g	g/g				
DE 40 20 780				層濃度 : 31.6 mg/cm ²				
粉末 A	-	-	45 ¹⁾			6 ²⁾		
例 9	EC ⁴⁾	0.5	43			28		
10	EC	1.0	41			32		
11	EC	1.5	40			34		
12	EC	2.0	37			34		
13	EC	2.5	32			32		
EP A 04 50 924				層濃度 : 5.2 mg/cm ²				
粉末 A 1	-	-	54 ²⁾		10 ³⁾			
例 1	GL ⁵⁾	0.75	42		25			
粉末 A 2	-	-	62		9.5			
例 3	GL	1.0	43		29			
EP A 03 39 461				層濃度 : 31.6 mg/cm ²				
表 3 例 1	データ なし			42		26 ²⁾	13	8

- 1) 遠心処理 30 min. 0.9 % NaCl
 2) 遠心処理 60 min. 0.9 % NaCl
 3) 遠心処理 30 min. 合成尿 1 psi = 6.895 · 10³ Pa
 4) エチレンカーボネート
 5) グリセリン

しかし、従来の超吸収材を、オムツに超吸収材の部分が 40 または 60 重量% になるように使用すると、商業的に手に入る製品の使用が著しく限定されるというかなりの不都合を伴う。この原因として、凝固したゲルによって引き起こされる“ゲルブロッキング”という知られた現象、ならびにその結果生じる、特に

荷重が増えた時に起こる、吸収速度および量の減少を考えねばならない。そこで、ポリマー部分を増やしたオムツ構造体またはその他の技術的な応用品に超吸収材として使用した時でも、層濃度を増やしたときの荷重下で膨潤容量が高いポリマーを提供するという目的が生じる。

水性液または血液のようなしろう液を吸収することができる粉末状で水に不溶の架橋されたポリマーであって、

a) 重合性酸基を含有し、少なくとも25モル%は中和された不飽和モノマーを重合された状態で 55～99.9重量%

b) a) と共重合可能な不飽和モノマーを重合された状態で 0～40重量%

c) 架橋剤 0.1～5.0重量%

および

d) 水溶性ポリマー 0～30重量%

(ただし、a)～d)の重量は無水ポリマーについてである)

からなり、かつ、該ポリマーの少なくとも二つの官能基、好ましくは酸基と反応する化合物を用いて150～250℃で表面架橋処理を受けたものを、該ポリマーの少なくとも二つの官能基と反応する化合物0.1～5重量%を用いて0.1～5重量%の水の存在下、150～250℃の温度でもう一度表面架橋処理すると、高保持量で、20g/cm³以上の荷重下の膨潤容量が増大するとともに、層濃度を増やしたときの荷重下の膨潤容量の高い水膨潤性ポリマーを得られることがわかった。該ポリマーの好ましい酸基はカルボキシル基である。

架橋密度を上げると吸収特性が低下する、という知見とは対照的に、繰り返して表面架橋処理する本発明の方法は、実に意外にも、荷重が増えても層濃度を増やしたときにも膨潤能の改善されたポリマーを提供する。

本発明で使用される水吸収性ポリマーは、酸基を有するモノマー、例えばアク

リル酸、メタクリル酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸またはこれらの混合物55～99.9重量%を重合することにより得られる；該モノマーの酸基は少なくとも25モル%中和され、そして例えばナトリウム、カリウムまたはアンモニウムの塩として存在する。中和度は、好ましくは少なくともおよそ50モル%である。特に好ましいものは、50～80モル%中和された架橋アクリル酸またはメタクリル酸からなるポリマーである。

水吸収性ポリマーの製造に適する別のモノマーとしては、0～40重量%量のアクリルアミド、メタクリルアミド、ヒドロキシエチルアクリレート、ジメチルアミノアルキル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノプロピルアクリルアミド

またはアクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロライドがあげられる。これらのモノマーの割合が40%を超すと、ポリマーの膨潤容量を低下させる。

架橋剤としては、エチレン性不飽和二重結合を少なくとも2個有する化合物、またはエチレン性不飽和二重結合1個および酸基に対して反応性の官能基1個を有する化合物であればいずれでも使用することができる。これら化合物の例としては、ブタンジオールジアクリレート、ヘキサジオールジメタアクリレート、ポリグリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレートもしくはアリルアクリレートのような、ポリオールのアクリレートおよびメタアクリレート、ジアリルアクリルアミド、トリアリルアミン、ジアリルエーテル、メチレンビスアクリルアミドまたはN-メチルロールアクリルアミドがあげられる。

部分もしくは完全ケン化ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、澱粉もしくは澱粉の誘導体、ポリグリコールまたはポリアクリル酸0~30重量%を、水溶性ポリマーとして水吸収性ポリマーの中に含有してもよい。前記ポリマーの分子量は、それらが水溶性である限り重要ではない。好ましい水溶性ポリマーは、澱粉、ポリビニルアルコールまたはこれらのポリマーの混合物である。これらの水溶性ポリマーの水吸収性ポリマー中の含有量は、特に澱粉および／またはポリ

ビニルアルコールが溶解性ポリマーとして存在するときには、およそ1~5重量%が好ましい。該水溶性ポリマーは、酸基含有ポリマーを有するグラフトポリマーとして存在してもよい。

部分的に中和されたアクリル酸を架橋重合して得られるポリマーのほかに、さらにグラフト重合された澱粉またはポリビニルアルコールからなる部分を含有するものを使うのが好ましい。

使われる吸収材ポリマーの粒形に関して特別な制約はない。該ポリマーは、逆懸濁重合により得られる小さなビード状でもよく、または、溶媒重合に由来するゲル状の固まりを乾燥、粉碎して得られる不定形な粒子状でもよい。該粒子径は、通常、20~2000 μm の範囲、好ましくは50~850 μm である。

化合物の多官能基と該粉末状ポリマーとの反応に基づく表面架橋処理に必要な熱処理は、150～250℃の温度、好ましくは170～200℃で行われる。適する温度は、処理剤の種類および選択された反応条件での反応成分の滞在時間 (residence time) に依存する。

150℃の温度では該熱処理を数時間かけて行わなければならないのに対し、250℃の温度では、数分、例えば0.5～5分間で所望の特性を得るのに充分である。該表面架橋熱処理は、通常の乾燥機またはオーブン、例えばロータリーキルン、パドルドライヤー、円盤乾燥機または赤外線乾燥器の中で行ってもよい。

本発明で繰り返されることが必要な該表面架橋処理は、最初の表面架橋処理と同様の条件で行われてもよいし、条件を変更して行われてもよい。

したがって、最初の表面架橋処理および本発明の再処理において、酸基と反応する少なくとも二官能性の化合物には、同一または異なる化合物が使用されてもよい。これらの反応性の表面架橋化合物としては、ポリオール、ポリアミン、アルキレンカーボネートが、単独でまたは混合して用いられる。中でも、エチレンカーボネート、グリセリン、ジメチルプロピオン酸、ポリエチレングリコールお

よびトリエタノールアミンが好ましい。表面架橋に用いられる該化合物を水溶液の形態で用いてもよい。

本発明の超吸収材は、多量の月経血液、尿または他の体液を、迅速に吸収する特性を有し、この理由のために、特にオムツ、衛生ナプキンおよび失禁用品、または傷の包帯用品に使用するのに適する。

本発明により後処理が二度行われたポリマーは、例えば紙、フラフ (fluff) パルプもしくは合成繊維と混ぜたり、紙、フラフパルプもしくは不織布でできた基材の間に該ポリマーを分布させたり、または担体中に形作ってウェブを形成したりすることによって種々応用可能な吸収用製品の中に使われる。

本発明のポリマーの吸収力および吸収速度は、同時に作用する圧縮荷重の下で、出発製品に比べて非常に改善されている。本発明のポリマーは、圧力下でも吸収した液体を保持するので、特に使いやすい。これらは、特にフラフパルプのよ

うな親水性の繊維材料に対し今まで可能であつた濃度よりも高い濃度で使用するのに、すなわち、フラフパルプの部分を減らして使用するのに適する。これらは、98～20重量%の親水性繊維および2～80重量%、好ましくは15～70重量%、最も好ましくは25～60重量%の吸収性樹脂を含む構造体において優れた吸収特性を有する。

上記の方法により得られる超吸収材は、驚くべきことに、荷重の下での液体の吸収容量を著しく改善し、しかも同時に高ゲル強度および高保持量が達成される。特に、荷重の下での初期液体吸収速度が極めて高いので、全容量の80%がほんの15分間後に達成される。

本発明のポリマーは、34 g / g を超える保持量の数値をもつとき、40 g / cm² の荷重の下では、0.9%塩化ナトリウム溶液に対して22 g / g を超える膨潤容量を有する。60 g / cm² の荷重の下では、18 g / g を超える量の0.9%塩化ナトリウム溶液を吸収する。

従来の技術のポリマーと比較すると、相違が明確になる。表面荷重が2倍で、圧力が40 g / cm² になると、E P O 3 3 9 4 6 1 A に記載のポリマーは、1 g あたり0.9%塩化ナトリウム溶液9 g の膨潤容量を有するのに対し、本発明のポリマーは、18 g / g よりも多く吸収する。

荷重の下でのポリマーの吸収力を測定する実地テストにおいて、本発明の超吸収材は、荷重を増やしたときの吸引能力が改善されていることを示す。

高膨潤容量または保持量をそれぞれ有するので、本発明のポリマーは、公知の吸収材よりかなり高い膨潤圧を有する。

さらに、本発明のポリマーは、導電または光伝達ケーブル中の水または水性液の吸収成分として、包装材料の部材として、土壌向上剤として、および植物育成用の人工土壌として有用である。

テスト方法

水吸収性ポリマーの特性を表すために、保持量 (T B) および0.9%塩化ナトリウム溶液に対する荷重下の吸収 (A U L) を測定し、そして膨潤圧を測定した。

a) 保持量は、ティーバッグテストに従って測定され、3回の測定値の平均値として報告される。およそ200mgのポリマーがティーバッグの中に封入され、0.9%塩化ナトリウム溶液の中に20分間浸漬される。その後、該ティーバッグは遠心機（直径23cm；rpm：1400）の中で5分間遠心され、秤量される。水吸収ポリマーの無いティーバッグをブランクとして用いる。

$$\text{保持量} = \frac{\text{秤量値} - \text{ブランクの読み}}{\text{初期の秤量値}} \quad \text{g/g}$$

b) 荷重（荷重圧：20、40、60g/cm²）の下での0.9%塩化ナトリウム溶液の吸収が、EP0339461A、7頁の記載の方法に従って測定される：底にふるいを備えるシリンダーの中に初期重量の超吸収材が置かれ、該粉にそれ

ぞれ20、40および60g/cm²の圧力が作用するピストンで荷重がかけられる。その後、デマンドーアブソーベンシィーテスター（DAT）の上に該シリンダーが置かれ、次いで0.9%塩化ナトリウム溶液を該吸収材に1時間吸わせる。このテストを、初期重量の2倍量、および3倍量の超吸収材を用いて、40g/cm²の荷重の下で繰り返す。

c) 膨潤圧の測定は、Stevens. L. F.R. A 織地分析計（C. Stevens & Son Ltd 研究部門、セント・アルバン エーエル1・1 イーエックス ハートフォードシャー、英国）を用いて行う。

該装置の一部を構成する円柱状ガラス製測定器具は、高さが3.5cm、直径2.5cmである。したがって、シリンダーの該円柱の表面は4.91cm²になる。

直径2.7cmの測定シリンダーの中に粒度フラクション20～50メッシュの超吸収材を0.500g秤量して入れ、0.9%塩化ナトリウム溶液10mlを加える。その後、円柱状測定器具の下端と該測定シリンダー内のサンプル表面との距離が12mmになるまで昇降台を用いて該測定シリンダーを持ち上げる。該ゲルの膨張によって、該測定シリンダーが二方向負荷感知セルに対して上方へ押され、そして荷重が装置にグラムで表示される。

d) 該ポリマーの母材からの吸収力を測定するために、直径6cm、重量2gの

丸いフラフパッドをペトリ皿の中に置き、種々の量の0.9%塩化ナトリウム溶液に浸す。内径25.8mmでそして底に布製の篩（メッシュ幅0.36μm）を備えるプレキシガラス製シリンダーの中にポリマー0.2gを計って入れ、そして重量106g、直径25mmのパンチで荷重をかける。このシリンダーに組合わせたもの（シリンダー、ポリマー、パンチ）を秤量し（A）、湿ったパッドの真中に置く。1時間後、該シリンダーの組合せを再秤量する（B）。

$$\text{吸収力} = \frac{B - A}{0.20} \quad \text{g/g}$$

実施例

比較ポリマーA

溶液内での重合により得られ、トリアリルアミンで架橋され、そして70モル%中和されてナトリウム塩として存在するポリアクリル酸を、乾燥、粉碎後、90～850μmへ篩別し、そしてDE4020780に従って50%エチレンカーボネート溶液1重量%で後処理した。その特性値を表2および3に示す。

表2

保持量 (g/g)	荷重下の吸収量 (AUL)			膨潤圧 (g)
	20g/cm ² (g/g)	40g/cm ² (g/g)	60g/cm ² (g/g)	
39.5	28.0	16.0	9.5	440

表3： 吸収量の層濃度依存性

層濃度 (mg/cm ²)	31.6	63.2	94.7
40g/cm ² の荷重下の 吸収量 (AUL) (g/g)	16.0	8.2	6.0

実施例1

パドルミキサーの中へ比較ポリマーAを1000kg/hで連続して供給し、

そして50%エチレンカーボネート溶液1重量%と混合した。該処理液を、二成分ノズルによって微粒子状態で加える。

熱処理のために、185℃の蒸気で加熱された円盤型の回転混合エレメントを備えた乾燥機の中へ該混合物を90kg/hで連続的に投入する。その後、流動

床の中で該混合物が空冷する。該特性値を表4および5に記す。

表4

保持量 (g/g)	荷重下の吸収量 (AUL)			膨潤圧 (g)
	20g/cm ² (g/g)	40g/cm ² (g/g)	60g/cm ² (g/g)	
35.5	33.0	25.0	20.5	770

表5： 吸収量の層濃度依存性

層濃度(mg/cm ²)	31.6	63.2	94.7
40g/cm ² の荷重下の 吸収量 (AUL) (g/g)	25.0	20.5	16

実施例2

実施例1で用いた二成分ノズルを用いて、比較ポリマーA1000kgを、グリセリン2kg、水10kgおよびエタノール12kgからなる溶液と連続的に混合し、すぐに貯蔵する。

180℃の蒸気で加熱された鎌(sickle)型の混合エレメントを備えたパドルミキサーの中へ、表面架橋処理に供した該ポリマー粉末80kgを連続して絶え間なく投入し、およそ30分の平均滞在時間の後に、低温スクリーコンベヤー内で冷却する。粉末状ポリマーのテストデータを表6、7および8に記す。

表 6

保持量 (g/g)	荷重下の吸収量 (AUL)			膨潤圧 (g)
	20g/cm ² (g/g)	40g/cm ² (g/g)	60g/cm ² (g/g)	
36.5	32	24	19	680

表 7 : 荷重下での吸収量の層濃度依存性

層濃度 (mg/cm ²)	31.6	63.2	94.7
40g/cm ² の荷重下の 吸収量 (AUL) (g/g)	24.5	21	15

表 8 : 荷重下での、母材からの吸収力の測定

	実施例 2 のポリマー	比較ポリマー A
パッド内の塩化 ナトリウム溶液 (g)	ポリマーにより吸収された 塩化ナトリウムの量 (g/g)	
30	29.0	23.0
21	24.5	16.0
15	21.0	10.5
9	15.0	10.0

比較ポリマー B

アクリル酸に対して 3 重量 % のポリビニルアルコールの存在下での溶液重合で得られ、トリメチロールプロパントリアクリレートで架橋され、そして 70 モル % 中和されたナトリウム塩として存在するポリアクリル酸を、乾燥、粉碎後、120 ~ 500 μ m の粒径へ篩別した。

DE 4020780 に従って、50 % エチレンカーボネート水溶液 1 重量 % で覆われた該ポリマー粒子の二次処理を管状ロータリーキルン内で行う。得られた

粉末状ポリマーのテストデータを表 9 に記す。

表 9

保持量 (g/g)	荷重下の吸収量 (AUL)			膨潤圧 (g)
	20g/cm ² (g/g)	40g/cm ² (g/g)	60g/cm ² (g/g)	
42	27	12.5	9.0	380

実施例 3

比較ポリマー B を、ポリエチレングリコール 300 が 5 部、水が 10 部およびエタノールが 5 部からなる溶液 2 重量%と、高速度ミキサー内で滴下して混合し、次に、180℃に予熱された蒸気フード付きの管状ロータリーキルンの中で 60 分間加熱する。冷却し、大きすぎるもの 0.6%をふるった後、該粉状ポリマーは、以下の特性を有する。

表 10

保持量 (g/g)	荷重下の吸収量 (AUL)			膨潤圧 (g)
	20g/cm ² (g/g)	40g/cm ² (g/g)	60g/cm ² (g/g)	
36	30.5	22	18	650

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 A61L15/00 C08F8/00		International Application No PCT/EP 94/03153
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 A61L C08F C08J		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP,A,0 317 106 (NIPPON SHOKUBAI KAGAKU KOGYO CO., LTD.) 24 May 1989 see claims 1-10 ----	1
A	EP,A,0 031 628 (THE PROCTOR & GAMBLE COMPANY) 8 July 1981 see claims 1-13 ----	1
A	FR,A,2 559 158 (ARAKAWA KAGAKU KOGYO K.K.) 9 August 1985 see claims 1-8 -----	1
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "A" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 12 December 1994		Date of mailing of the international search report 23.12.94
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016		Authorized officer Permentier, W

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

Int. Application No

PCT/EP 94/03153

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP-A-0317106	24-05-89	DE-A-	3878533	25-03-93
		JP-A-	1207327	21-08-89
		KR-B-	9404534	25-05-94
EP-A-0031628	08-07-81	US-A-	4295987	20-10-81
		CA-A-	1165946	17-04-84
		JP-A-	56103208	18-08-81
FR-A-2559158	09-08-85	JP-B-	1053974	16-11-89
		JP-C-	1779799	13-08-93
		JP-A-	60163956	26-08-85
		DE-A, C	3503458	08-08-85
		US-A-	4587308	06-05-86

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I		
C 0 8 F 8/14	M G L	7824-4 J	C 0 8 F 20/06		M L U
8/32	M H L	7824-4 J	20/58		M N C
20/06	M L U	9451-4 H	C 0 9 K 17/18		H
20/58	M N C	7036-2 K	G 0 2 B 6/44		3 5 1
C 0 9 K 17/18		4233-5 L	H 0 1 B 7/28		E
// G 0 2 B 6/44	3 5 1	9164-4 C	A 6 1 F 13/18		3 0 7 A
H 0 1 B 7/28		2119-3 B	A 4 1 B 13/02		D
C 0 9 K 101:00					